

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-264028

(43)Date of publication of application : 21.11.1986

---

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

C08G 73/10

---

(21)Application number : 60-103675

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1985

(72)Inventor : KUMAKAWA KIYOSHI  
KUNYASU KENJI  
NISHINO TOSHIYUKI

---

## (54) POLYIMIDE FILM HAVING HIGH DIMENSIONAL STABILITY AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film having high dimensional stability under heat, free of curling even by laminating to a ceramic, etc., at high temperature, by polymerizing a biphenyltetracarboxylic acid compound with a phenylenediamine compound and forming the resultant polymer solution in the form of a film e.g. by solution casting method.

CONSTITUTION: The objective film is an aromatic polyimide film obtained from a solution of a polymer produced by the polymerization of a biphenyltetracarboxylic acid compound and a phenylenediamine compound. The average linear expansion coefficient between about 50° C and 300° C is about  $0.1 \times 10^{-5}$ W2.5  $\times 10^{-5}$ cm/cm.° C, and the ratio (MD/TD) of the linear expansion coefficient along the machine direction (MD) to that of the transversal direction (TD) is 1/5W4. The dimensional stability under heat of the film is about  $\leq 0.3\%$  (dimensional charge of the film at normal temperature before and after the treatment to heat the film from normal temperature to 400° C and keep at 400° C for 2hr).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-264028

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/18  
C 08 G 73/10

識別記号

C F G  
1 0 1

庁内整理番号

8115-4F  
2102-4J

③ 公開 昭和61年(1986)11月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 寸法安定なポリイミドフィルム及びその製法

⑰ 特 願 昭60-103675

⑱ 出 願 昭60(1985)5月17日

⑲ 発 明 者 熊 川 潔 宇部市大字小串1978の6 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑳ 発 明 者 国 安 憲 治 宇部市大字小串1978の6 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

㉑ 発 明 者 西 野 敏 之 宇部市大字小串1978の6 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

㉒ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

寸法安定なポリイミドフィルム及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とを重合して生成したポリマーの溶液から得られた芳香族ポリイミド製のフィルムであり、そのポリイミドフィルムは、約50℃から300℃までの温度範囲での平均線膨張係数が、約 $0.1 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ であって、しかもフィルムの長手方向(MD方向)と横断方向(TD方向)との線膨張係数の比(MD/TD)が、約1/5～4程度であり、さらに、常温から400℃まで昇温し、400℃の温度に2時間維持する加熱を行った前後の常温でのフィルムの寸法の変化率で示す熱寸法安定性が、約0.3%以下であることを特徴とする寸法安定なポリイミドフィルム。

(2) ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とを有機極性溶媒中で重合して得ら

れたポリマーの溶液を調製し、

次いで、そのポリマー溶液を使用して、支持体表面に、前記溶液の薄膜を形成し、その薄膜を乾燥して、前記溶媒及び生成水分が約27～60重量%残存している固化フィルム状体を形成し、

さらに、その固化フィルム状体を前記支持体表面から剥離し、 $100 \text{ g/m}^2$ 以下の低張力下および約80～250℃の範囲内の温度で乾燥して、前記溶媒及び生成水分が約5～25重量%の範囲内で含有されている固化フィルムを形成し、最後に、前記固化フィルムを、前記乾燥温度より高い200～500℃の範囲内の温度で、少なくとも一對の両端縁を固定した状態で、乾燥・熱処理することを特徴とする寸法安定なポリイミドフィルムの製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とから得られたポリイミド前駆体(例えば、芳香族ポリアミック酸)の溶液

を使用して、溶液流延法などで、製膜して、優れた熱寸法安定性を有する芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法、およびセラミック、金属などの線膨張係数とほぼ同じ平均線膨張係数を有すると共に、熱的に安定である芳香族ポリアミドフィルム及びその製法に係るものである。

前記の芳香族ポリアミドは、通常、電気・電子部品に使用されるプリント配線基板などのベースフィルムとして、極めて有用なものである。

#### 〔従来技術の説明〕

従来、芳香族ポリアミドフィルムの代表的なものとして、ピロメリット酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られた芳香族ポリアミドフィルムが使用されているが、そのようなポリアミドフィルムは、無配向の状態では、平均線膨張係数が、概略  $3.5 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}$  程度と大きいために、銅箔などと高温で貼り合わせた場合に、極めて大きくカールするという欠点を有していた。

これに対して、上記の問題を解決するために、製膜時に延伸操作をすることによって、フィルム

の平均線膨張係数を、低下させるということが、特公昭44-20878号公報において、提案されているが、前記の方法では、得られたフィルムを、常温から約400℃まで昇温し、その温度に2時間維持するという加熱処理を行った前後の常温で測定した寸法の変化率（熱寸法安定性）が、大きく悪化し、最近の配線パターンの細密化などに対応することができなかったのである。

#### 〔本発明の要件および作用効果〕

この発明者らは、セラミック、金属（例えば、銅箔、銅合金など）と共に高温で貼り合わされた場合に、大きくカールすることがないように平均線膨張係数を有し、しかも、熱的な寸法安定性が良好な芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法について鋭意研究した結果、ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とを重合して得られた芳香族ポリアミド酸などの溶液を使用して、そのポリマー溶液から支持体表面に形成された薄膜などの乾燥を、支持体上と、支持体から剥離された後の固化フィルム状態の低張力下とで、

二段階で行うことにより、特定の低線膨張係数、熱寸法安定性などを同時に有している優れた芳香族ポリアミドフィルムが得られることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類とを重合して生成したポリマーの溶液から得られた芳香族ポリアミド製のフィルムであり、そのポリアミドフィルムは、約50℃から300℃までの温度範囲での平均線膨張係数が、約  $0.1 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$  であって、しかもフィルムの長手方向（MD方向）と横断方向（TD方向）との線膨張係数の比（MD/TD）が、約1/5～4程度であり、さらに、常温から400℃まで昇温し、400℃の温度に2時間維持する加熱を行った前後の常温でのフィルムの寸法の変化率で示す熱寸法安定性が、約0.3%以下であることを特徴とする寸法安定なポリアミドフィルムに関するものであり、さらに、

ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジ

アミン類とを有機極性溶媒中で重合して得られたポリマーの溶液を調製し、

次いで、そのポリマー溶液を使用して、支持体表面に、前記溶液の薄膜を形成し、その薄膜を乾燥して、前記溶媒及び生成水分が約27～60重量%残存している固化フィルム状態を形成し、

さらに、その固化フィルム状態を前記支持体表面から剥離し、 $100 \text{ g/cm}^2$  以下の低張力下および約80～250℃の範囲内の温度で乾燥して、前記溶媒及び生成水分が約5～25重量%の範囲内で含有されている固化フィルムを形成し、

最後に、前記固化フィルムを、前記乾燥温度より高い200～500℃の範囲内の温度で、少なくとも一対の両端縁を固定した状態で、乾燥・熱処理することを特徴とする寸法安定なポリアミドフィルムの製法に関する。

この発明の芳香族ポリアミドフィルムは、平均線膨張係数が、通常、電子材料などに使用される種々のセラミック材料、導電性金属、磁性金属合金などの線膨張係数にほとんど近似した値である

という性状、しかも、高温に加熱された前後の寸法の変化率で示される熱寸法安定性が、極めて小さな値であるという性能などを同時に有している新規な寸法安定な耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムである。

この発明の芳香族ポリイミドフィルムは、平均熱膨張係数が、導電性金属の線膨張係数の値に近似して、しかも、熱寸法安定性が極めて優れているので、導電性金属などの薄膜（箔）を、本発明のフィルム上に形成したり、両者を貼り合わせたりする際に、高温に曝されても、カールなどの問題を生ずることが実質的になく、また、導電性金属と本発明のフィルム層とからなる複合材料（積層材料）が、金属層のエッチング、ハンダ付けなどの加工における高温での熱履歴を受けても、カールを生じたり、その加工製品の性能を悪化させたりすることがないのである。

この発明の方法は、前述の各性能を同時に有している寸法安定な芳香族ポリイミドフィルムを、断続的または連続的に、しかも性状の安定したフ

ィルムを再現性よく工業的に製造することができる優れた製膜方法である。

この発明の方法では、特に、特定の芳香族ポリアミック酸などの溶液を使用して溶液流延法などで製膜すること、および、その溶液から支持体表面に薄膜を形成し、その溶液の薄膜を支持体上で乾燥して、溶媒を高割合で含有する固化フィルム状体を形成し、その固化フィルム状体を支持体から剥離しさらに低張力下で乾燥して、低い溶媒含有率の固化フィルムを形成するという「特定の二段階の乾燥」に、最も特徴があるのである。

従来、前述のような本発明の方法で、優れた性能を同時に有する芳香族ポリイミドフィルムを製造することは、まったく知られていなかったのである。

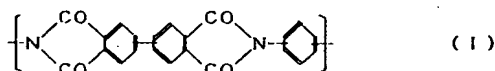
〔本発明の各要件の詳しい説明〕

この発明のポリイミドフィルムは、2,3,3',4'-または3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物、あるいは、その酸のエステル化物またはハロゲン化塩などの酸誘導体である

7

ビフェニルテトラカルボン酸類（芳香族テトラカルボン酸成分）と、*o*-、*m*-、または*p*-フェニレンジアミンであるフェニレンジアミン類（芳香族ジアミン成分）とを、重合して生成した高分子量のポリマー（ポリイミド前駆体）が、有機極性溶媒に均一に溶解しているポリマー溶液を、製膜用のドープ液として使用して、特定の乾式製膜法などで製膜およびイミド化して得られた芳香族ポリイミドで、形成されている特定の熱寸法安定性能を有している耐熱性および電気絶縁性のフィルムである。

したがって、この発明のフィルムは、一般式（I）



で示される反復単位を、約90モル％以上、特に95モル％以上有する高分子量の芳香族ポリイミドで、形成されているのである。

また、この発明のポリイミドフィルムは、前述

8

の芳香族ポリイミドで形成されていると共に、前記フィルムの平均線膨張係数が、約 $0.1 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ で、好ましくは、 $0.5 \times 10^{-5} \sim 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ 程度と極めて小さいのであって、しかもこのフィルムの押出し方向（MD方向）とフィルムの横断方向（TD方向）との線膨張係数の比（MD/TD）が、約1/5～4、好ましくは1/3～3.0で程度であり、さらに、前述の熱寸法安定性が、約0.3％以下、好ましくは0.25％以下と極めて小さいのである。

この発明における前記の性能を同時に有する芳香族ポリイミドは、従来、知られておらず、まったく新しい性能を有するポリイミドフィルムであり、線膨張係数が比較的小さい無機物質（セラミックなど）または種々の導電性の金属物質の薄板（または箔）と直接または接着剤を介して接合されて複合材料（積層材料）を形成する際、あるいはその複合材料をさらに加工したり、使用する際に、高温に曝されても、カールしたり、熱的に寸法変化したりすることがないのである。

9

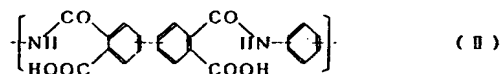
10

この発明のポリイミドフィルムは、製膜用のドーブ液中の有機極性溶媒およびイミド化に伴って生成する水分などを実質的にほとんど含有しておらず、その溶媒などの揮発分の含有率が約1重量%以下、特に0.5重量%以下であることが好ましく、またそのフィルムの厚さが約1~150 $\mu$ m程度である柔軟なフィルムである。

この発明におけるポリイミドフィルムの製法では、まず、前述のビスフェニルテトラカルボン酸類を好ましくは90モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、前述のフェニレンジアミン類を好ましくは90モル%以上含有する芳香族ジアミン成分とを、有機極性溶媒中で、好ましくは100℃以下、特に好ましくは80℃以下の重合温度で重合して生成したポリマー（芳香族ポリアミック酸などのポリイミド前駆体）が、有機極性溶媒に均一に溶解しているポリマー溶液を製膜用のドーブ液として調製するのである。

前記のポリイミド前駆体としては、ビスフェニルテトラカルボン酸または酸二無水物とフェニレン

ジアミン類との重合によって得られたポリマーであり、一般式(II)



で示される反復単位を、約50モル%以上、特に60モル%以上有する有機極性溶媒に溶解性である芳香族ポリアミック酸が、好適である。

前記の有機極性溶媒は、重合溶媒または製膜用のドーブ液の溶媒として使用することができ、前記の各モノマー成分、およびポリイミド前駆体を均一に溶解することができる有機溶媒であればよく、例えば、N,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホルアミドなどのアミド系溶媒、ピリジン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、クレゾール、フェノールなどを、好適に挙げることができる。

1 1

この発明の方法で使用するポリイミド先駆体は、その対数粘度（濃度；0.5g/100ml溶媒、溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、測定温度；30℃）が約0.1~5、特に0.2~4程度であることが好ましい。また、前記のポリマー溶液は、そのポリマー濃度が約2~40重量%、特に3~30重量%であることが好ましく、その回転粘度（30℃）が約10~50000ポイズ程度であればよい。

この発明の方法では、前述のドーブ液の調製に続いて、

(a) 前記ドーブ液を使用し、好ましくは連続的または断続的に、公知の溶液流延法などで、平滑な表面を有する金属製のドラムまたはベルトなどの支持体の表面に、均質な厚さの前記ドーブ液の薄膜を形成し、

(i) 好ましくは約40~180℃、特に好ましくは50~150℃の乾燥温度で、薄膜の溶媒及び生成水分を徐々に蒸発させて、その薄膜を前記支持体上で乾燥して、

前記溶媒及び生成水分が、約27~60重量%、

1 3

1 2

好ましくは30~50重量%残存している固化フィルム状体を形成し、

(b) 次に、その固化フィルム状体を、前記支持体の表面から剥離し、

(i) 100g/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは80g/cm<sup>2</sup>以下である「実質的にフリーな状態ないしは前記上限までの低張力下」、および

(ii) 約80~250℃、好ましくは100~230℃の範囲内の乾燥温度で、好ましくは約1~200分間、特に2~100分間乾燥して、

前記溶媒及び生成水分が、約5~25重量%、好ましくは10~23重量%の範囲内で含有されている固化フィルムを、好ましくは連続的または断続的に、形成するのである。

前述の第1段階の乾燥温度から第2段階の乾燥温度に昇温する際には、比較的短時間に昇温することが好ましく、例えば、10℃/分以上の昇温速度であることが好適である。

この発明の方法においては、前記の固化フィルム状体を支持体から剥離した後に乾燥する際に固

1 4

化フィルム状体に対して加えられる張力を増大することによって、最終的に得られるポリイミドフィルムの平均線膨張係数を小さくすることができ、この平均線膨張係数を前述の範囲内において希望する値に調節することができる。

この発明の方法では、前記の二段階の乾燥工程(a)および(b)が極めて重要であり、上記の乾燥手段を採用しなかったり、上記の乾燥条件の範囲を外れると、この発明の目的の寸法安定なポリイミドフィルムが得られなかったり、外觀的に平滑なフィルムとならず、多数の皺が生じたり、表面に凹凸の多い粗面化したフィルムとなったりするのである。特に、この発明において、前記の乾燥工程(a)における乾燥時の固化フィルム状体の張力が、 $100\text{ g/cm}^2$ より大きくなると、異常な薄膜の変形、平面性の悪化、たるみまたはしわの発生などが起こるので適当ではなく、さらに、乾燥工程(b)における乾燥温度が $250^\circ\text{C}$ より高くなると、多くの大小の皺または微細な気泡が前記フィルムに生じたりするので適当ではなく、また、 $80^\circ\text{C}$

より低くなると乾燥工程(b)が長時間になるので工業的に適当ではない。

この発明の方法においては、前述の乾燥工程に続いて、最後に、連続的または断続的に供給される前記固化フィルムの少なくとも一対の両端縁を連続的または断続的に前記フィルムと共に移動可能な固定装置などで固定した状態で、前記の乾燥温度より高く、しかも $200\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲内、好ましくは $250\sim 450^\circ\text{C}$ の範囲内の高温で、好ましくは約 $1\sim 200$ 分間、特に $2\sim 100$ 分間、前記固化フィルムを乾燥および/または熱処理して、その結果、好ましくは最終的に得られるポリイミドフィルム中の溶媒及び生成水分の揮発分の含有率が約 $1$ 重量%以下になるように、固化フィルムから溶媒などを充分に除去して乾燥すると共に、前記フィルムを構成しているポリマーのイミド化を充分に行わせて、さらに、そのフィルムを充分に熱処理して、前述各性能を同時に有する寸法安定な芳香族ポリイミドフィルムを形成するのである。

15

前記の固化フィルムの固定装置としては、例えば、多数のピンまたは把持具などを等間隔で備えたベルト状またはチェーン状のものを、連続的または断続的に供給される前記固化フィルムの長手方向の両側縁に沿って一対設置し、そのフィルムの移動と共に連続的または断続的に移動させながら前記フィルムを固定できる装置が好適である。また、前記の固化フィルムの固定装置は、熱処理中のフィルムを幅方向または長手方向に適当な伸び率または収縮率（特に好ましくは約 $0.5\sim 5\%$ 程度の伸縮倍率）で伸縮することができる装置であつてもよい。

なお、この発明の方法では、前記の最後の工程において製造された芳香族ポリイミドフィルムを、再び、好ましくは $400\text{ g/cm}^2$ 以下、特に好ましくは $300\text{ g/cm}^2$ 以下である低張力下において、約 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 特に $300\sim 450^\circ\text{C}$ の温度で、約 $1\sim 30$ 分間、特に $2\sim 20$ 分間、熱処理すると、さらに熱的な寸法安定性が優れている耐熱性のポリイミドフィルムとすることがで

17

16

きる。

また、この発明の方法で連続的または断続的に製造される長尺の芳香族ポリイミドフィルムは、適当な公知の方法でロール状に巻き取ることができる。

#### (実施例)

実施例および比較例において、平均線膨張係数( $\alpha$ ;  $\text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ )は、その測定をしようする試料片( $5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ )を、引張り荷重法による熱機械分析装置(理学電気株式会社製)に設置して、常温から $300^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温し、 $300^\circ\text{C}$ に1分間保持した後、次いで、 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温速度で常温まで冷却して、その際の降温時の $300^\circ\text{C}$ から $50^\circ\text{C}$ までの試料片の長さの変位( $\Delta L_1$ )および試料片の元の長さ( $L_1$ ;  $10\text{ mm}$ )から、次の計算式で算出した。

$$\alpha = (\Delta L_1 / L_1) / (300 - 50)$$

また、熱寸法安定性(A; %)は、前記と同様の熱機械分析装置に脱水した試料片( $5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ )を設置し、常温から $400^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{mi}$

18

n の昇温速度で昇温し、400℃に2時間保持した後、次いで、5~20℃/min の降温速度で常温まで冷却して、その際の加熱の前後の常温時の試料片の長さの変位 ( $\Delta L_2$ ) および試料片の元の長さ ( $L_2$ ; 10 mm) から、次の計算式で算出した。

$$A = (\Delta L_2 / L_2) \times 100$$

#### 実施例 1

##### (ドープ液の調製)

50 g の内容積の筒型重合槽に、N,N-ジメチルアセトアミド 38.1 kg を加え、次いで 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 5.2959 kg を添加し、さらに攪拌しながらパラフェニレンジアミン 1.9466 kg を徐々に添加し、30℃で約10時間、その反応液の攪拌を継続し、両成分を重合させて、ポリアミック酸を生成した。

上記の重合反応で生成したポリアミック酸の対数粘度 (30℃) は、3.10 であり、またそのポリアミック酸の溶液の回転粘度 (30℃) は、約 25000 ポイズであった。

##### (製膜)

このポリアミック酸溶液を製膜用のドープ液として使用し、そのドープ液をTダイ金型のスリット (リップ間隔: 0.5 mm、リップ巾: 650 mm) から約30℃で薄膜状に押出して、平滑な金属ベルト上に連続的にそのドープ液の薄膜を載置し、そのベルト上で約120℃の熱風で薄膜を第1段階の乾燥をして、固化フィルム状体を形成した。次いで、その固化フィルム状体をベルトから剝離して、縦横の長さ200 mm に切断して、その固化フィルム状体の正方形片の片側の1辺をピンシートで枠に固定し、その反対側の辺の全幅にわたってダンサーで均一に約35 g の荷重を加える低張力下 (固化フィルム状体の長手方向に対して7.0 g/mm<sup>2</sup> の張力) にして、その状態で約30秒で190℃まで昇温し190℃の温度で5分間、第2段階の乾燥をして固化フィルムとなし、最後にその固化フィルムの正方形の四辺をピンテンターで保持し固定して、その固化フィルムを約10℃/min の昇温速度で昇温し、450℃で30分間、

19

乾燥・熱処理 (イミド化) して、厚さ25 μm の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

前述の製膜において、第1段階の乾燥後の固化フィルム状体、低張力下の第2段階の乾燥後の固化フィルムおよび芳香族ポリイミドフィルムにおける溶媒と生成水分との揮発分の含有率、さらにその製膜で得られた芳香族ポリイミドフィルムの性状を、第1表に示す。

#### 比較例 1

固化フィルム状体の正方形片を、第2段階の乾燥をせずにそのまま高温熱処理装置で乾燥・熱処理をしたほかは、実施例1と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

その製膜の結果を第1表に示す。

#### 実施例 2

実施例1と同様の方法で製造したポリアミック酸溶液を製膜用のドープ液として使用し、そのドープ液をTダイ金型のスリット (リップ間隔: 0.5 mm、リップ巾: 650 mm) から約30℃で薄膜状に押出して、平滑な金属ベルト上に連続的にそ

20

のドープ液の薄膜を載置し、そのベルト上で約120℃の熱風で薄膜を第1段階の乾燥をして、固化フィルム状体を連続的に形成し、次いで、その固化フィルム状体をベルトから剝離して、その固化フィルム状体をダンサーによる低張力下 (第1表に示す) に縦型炉内 (乾燥温度180℃) へ供給し約4分間で通過させ、第2段階の乾燥をして固化フィルムを形成し、続いて、その固化フィルムを高温加熱炉内へ供給し、その炉内でフィルムの長手方向の両端縁を横型テンターで保持して移動させながら約250から450℃までしだいに高くなる熱風で乾燥・熱処理およびイミド化して、芳香族ポリイミドフィルムを連続的に形成し、最後にそのフィルムを冷却しながらロール状に巻き取った。

前述の製膜において、乾燥・熱処理の完了した芳香族ポリイミドフィルムをロール巻きする際に、シワが発生したりすることがなく、ロール巻きされたフィルムの「巻き状態」の外観が良好であった。

21

22

前述の製膜法で得られた芳香族ポリイミドフィルムは、そのポリマーのイミド化率が95以上であって、フィルムの熱分解開始温度で示す耐熱性が450℃以上であり、さらに、引張試験によるフィルムのMD方向の物性値(20℃)である引張強度が55 kg/mm<sup>2</sup>、伸び率が47%、および引張初期弾性率が870 kg/mm<sup>2</sup>であった。

前述の製膜における各フィルムの性状などおよびその製膜法で得られた芳香族ポリイミドフィルムの性状を第1表に示す。

#### 比較例2

第2段階の乾燥をまったく行わなかったほかは実施例2と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。その製膜の結果を第1表に示す。

#### 実施例3

製膜工程の第2段階の乾燥において、固化フィルム状体への張力を40 g/mm<sup>2</sup>としたほかは、実施例2と同様の方法で製膜して、厚さ25 μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

前述の製膜において、乾燥・熱処理の完了した

芳香族ポリイミドフィルムをロール巻きする際に、シワが発生したりすることがなく、ロール巻きされたフィルムの「巻き状態」の外観が良好であった。

前述の製膜法で得られた芳香族ポリイミドフィルムは、そのポリマーのイミド化率が95以上であって、フィルムの熱分解開始温度で示す耐熱性が450℃以上であり、さらに、引張試験によるフィルムのMD方向の物性値(20℃)である引張強度が50 kg/mm<sup>2</sup>、伸び率が44%、および引張初期弾性率が940 kg/mm<sup>2</sup>であった。

前述の製膜における各フィルムの揮発成分の含有率、熱寸法安定性などの性状を第1表に示す。

#### 実施例4

製膜工程の第2段階の乾燥において、固化フィルム状体の長手方向の両端縁を約80 g/mm<sup>2</sup>になるように一定間隔で保持しながら、乾燥したほかは、実施例2と同様の方法で製膜して、厚さ25 μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

前述の製膜において、乾燥・熱処理の完了した

23

24

芳香族ポリイミドフィルムをロール巻きする際に、シワが発生したりすることがなく、ロール巻きされたフィルムの「巻き状態」の外観が極めて良好であった。

前述の製膜法で得られた芳香族ポリイミドフィルムは、そのポリマーのイミド化率が95以上であって、フィルムの熱分解開始温度で示す耐熱性が450℃以上であり、さらに、引張試験によるフィルムのMD方向の物性値(20℃)である引張強度が52 kg/mm<sup>2</sup>、伸び率が37%、および引張初期弾性率が1010 kg/mm<sup>2</sup>であった。

その製膜のその他の結果を第1表に示す。

#### 実施例5

高温熱処理炉内での横型ピンテンターの幅をしないで広くし炉の最高温度ゾーンにおいて炉の入口の幅に対して約1.04倍としたほかは、実施例2と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

その製膜の結果を第1表に示す。

第1表

	第1乾燥後 固化フィルム 状体	揮発成分の含有率 (重量%)	第2乾燥後 固化フィルム の厚さ(μm)	第2乾燥工程での 固化フィルム状体 の張力(g/mm <sup>2</sup> )	熱寸法安定性 (×10 <sup>-5</sup> )			
					MD	TD	MD	TD
実施例1	35	13.0	0.01以下	70	7.1	2.0	0.18	0.27
比較例1	35	—	0.01以下	—	1.1	1.3	0.50	0.47
実施例2	33	17.0	0.01以下	10	1.6	1.7	0.15	0.09
比較例2	33	—	0.01以下	—	0.5	0.8	0.52	0.42
実施例3	33	17.5	0.01以下	40	1.0	1.8	0.21	0.10
実施例4	33	18.0	0.01以下	80	1.1	1.3	0.23	0.18
実施例5	33	18.0	0.01以下	10	1.4	1.2	0.18	0.47

25

特許出願人 宇部興産株式会社

26